

**PHOTOCURING EPOXY RESIN ADHESIVE COMPOUND****Publication number:** JP3172378**Publication date:** 1991-07-25**Inventor:** SUTEFUAN UEIGURU; KAMU CHIYU U**Applicant:** MINNESOTA MINING & MFG**Classification:****- international:** C08G59/00; C08G59/18; C09J163/00; C08G59/00;  
C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/18; C09J163/00**- European:** C08G59/18; C09J163/00**Application number:** JP19900313804 19901119**Priority number(s):** US19890438080 19891120**Also published as:**

EP0429250 (A2)

EP0429250 (A3)

CA2028259 (A1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP3172378

Abstract of corresponding document: **EP0429250**

The presence of organic materials having nitrile or vinyl ether groups thereon extends the open time of acid initiated epoxide resin compositions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-172378

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 J 163/00  
C 08 G 59/18

識別記号

JFN  
NLE

庁内整理番号

8416-4J  
8416-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全9頁)

⑮ 発明の名称 感光硬化性エポキシ樹脂接着剤組成物

⑯ 特 願 平2-313804

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

優先権主張 ⑱ 1989年11月20日 ⑲ 米国(US) ⑳ 438080

⑳ 発 明 者 ステファン ウエイグ カナダ国 オンタリオ, ロンドン(番地なし) 3エム カ  
ル ナダ, インコーポレーテッド 気付

㉑ 発 明 者 カム チュ ウ カナダ国 オンタリオ, ロンドン(番地なし) 3エム カ  
ナダ, インコーポレーテッド 気付

㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン  
アンド マニユファ ター(番地なし)  
クチュアリング カン  
パニー

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

感光硬化性エポキシ樹脂接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種類のエポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂のための光開始剤で、開始時にルイス酸を生ずる光開始剤、及びニトリル又はビニルエーテルで置換された有機材料からなる群から選択されたエポキシ硬化遅延剤で、前記エポキシ樹脂の開環時間を前記硬化遅延剤を含まない組成物よりも少なくとも2倍延ばすのに充分な量のエポキシ硬化遅延剤を含む感光性硬化性エポキシ樹脂接着剤組成物。

(2) 少なくとも一種類のエポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂のための光開始剤で、開始時にルイス酸を生ずる光開始剤、及びニトリル又はビニルエーテル基で置換された有機材料からなる群から選択されたエポキシ硬化遅延剤で、前記エポキシ樹脂の0.5～35重量%の重量%のエポキシ硬化遅延剤を含む感光性硬化性エポキシ樹脂

接着剤組成物。

(3) 光開始剤がエポキシ樹脂を硬化することができる感光性オニウム光開始剤からなる請求項1又は2に記載の組成物。

(4) 光開始剤がヨードニウム及びスルホニウム光開始剤からなる群から選択される請求項1又は2に記載の組成物。

(5) 硬化遅延剤がニトリル基を有する有機化合物である請求項1又は2に記載の組成物。

(6) 硬化遅延剤がエポキシ樹脂の1～50重量%の量の、1000～5000の分子量を有するニトリル基含有有機重合体化合物である請求項3に記載の組成物。

(7) 硬化遅延剤がビニルエーテル物質からなる請求項1又は2に記載の組成物。

(8) 硬化遅延剤がビニルエーテル物質からなる請求項3に記載の組成物。

(9) 硬化遅延剤がビニルエーテル物質からなる請求項4に記載の組成物。

(10) 硬化遅延剤がニトリル基を有する重合体

からなる請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、印刷可能で、高速積層法に特に適した光重合可能な接着剤組成物に関する。

#### 〔従来の技術〕

接着剤は多くの異なった化学的形態及び多くの異なった物理的形態で与えることができる。エポキシ樹脂、アクリレート、ポリビニル樹脂、ポリアミド、天然膠状物質、及び他の多くの物質が有用な接着剤であることが知られている。それらは、光硬化性、空気硬化性、又は熱硬化性の如き液体、粉末固体の状態と与えられているか、又は固い結合を形成させるのに乾燥しさえすればよい。

エポキシドは、オニウム塩の如き光開始剤の照射により生ずるルイス酸により非常に迅速に硬化することができることがよく知られている。また窒素含有分子の如きルイス塩基が硬化反応に対し有害なものになり、従って、紫外線硬化エポキシド配合物(1980年8月、ミネソタ州セントボールの

3M商業化学部門、UV活性化エポキシド硬化剤FC-508)ではそれらを使用すべきではないことも一般に認められている。ヒドロキシル官能性を有する有機分子を含むUV硬化性エポキシド組成物について記述した多くの公告特許が存在する(米国特許第4,258,828号、第4,231,951号、第4,173,476号、第4,218,531号、及び第4,593,051号)。ヒドロキシル含有分子は、可撓性及び耐水性の如き被覆の性質を変性させるため配合されている。ヒドロキシル分子はルイス塩基であることが認められている。

エポキシドの光重合は一度開始されると、UV源を切っても暗中で進行することも一般に認められている。この暗中の硬化機構は、二つの不透明基体の間でUV硬化性接着剤が硬化可能であることを示唆している。そのような用途では、一方の基体に接着剤を適用し、その表面から紫外線を照射する。次に他方の不透明基体を適切に合わせ、全組立体を暗中で硬化させる。しかし、第二の基体を接着剤上に積層できる接着可能時間(open

time)と接着剤の全体的な硬化との間の釣り合いを取らせるのが難しい。1980年まで知られていた紫外線硬化性接着剤は、少なくとも一方の基体を通して十分な活性化紫外線が透過できる系用として配合されていた。

1980年12月にヘンケル(Henkel)により出願されたドイツ特許DE 3843400は、光硬化性接着剤で不透明基体を結合することを教示している。エポキシド、光開始剤及び任意的光増感剤の混合物を基体上に被覆し、輻射線に曝し、それら基体を一緒にプレスし、硬化を進行させる。与えられた実施例では、接着剤を300WのUV光に120秒間曝し、次に二つの基体を室温で30時間一緒にプレスしている。

ゼネラル・エレクトリック(General Electric)により1988年8月に出版された欧州特許出願EP 276718は、遅延硬化剤を含む紫外線硬化性エポキシド樹脂組成物に関する。それは、紫外線に当たるとすぐに皮膚ができるのを防ぐため、即ち、接着可能時間を与えるためポリオキシアルキレン部

分を含有する化合物を使用することを教示している。紫外線照射後4分の接着可能時間が一つの実施例で与えられている。

これら二つの文献では2~4分の比較的長い接着可能時間が、ポリオキシアルキレンを用いて直ぐに皮膚ができるのを防ぐか、光で発生した触媒の生成速度を小さくして開始反応速度を低下させることにより得られている。比較的長い接着可能時間は、照射後基体を配置するのに適切な時間が得られるので便利である。しかし、二つの不透明基体に対し高速積層法のための紫外線硬化性接着剤を用いることはまだ可能になっていない。高速積層法では、接着剤は積層するまで充分流動性のままになっていて、積層と殆ど同時に更に取り扱い出来るように硬化しなければならない。上述の長い活性化又は接着可能時間を持つ硬化遅延接着剤はこの目的には不適切である。積層法の一例は紙基体の金属化である。米国特許第4,490,409号明細書には、電子ビームを用いて金属化表面を得る方法が記載されている。キャリアー上の薄い金

金属箔を接着剤被覆紙の上に積層する。次にその紙又は薄い金属箔を通過出来る電子ビームにより接着剤を硬化する。接着剤は数秒間で硬化し、キャリアが除去される。そのような用途に対し普遍的に適した紫外線硬化性接着剤はまだ見出されていない。金属箔と紙は一般に充分な紫外線を、それらが極めて薄い場合を除き透過せず、硬化遅延接着剤の長い接着可能時間はキャリアを直ちに除去するのには適さない。カナダ特許第1,117,855号明細書には、基体への積層後に極めて薄い金属箔を通して充分な輻射線を通過させることにより活性化される紫外線硬化性接着剤を用いることが記載されている。

米国特許第4,256,828号明細書には、エポキシド、ヒドロキシル官能性を有する有機材料、及びハロゲン含有錯体イオンの感光性芳香族スルホニウム及びヨードニウム塩を含む光共重合性組成物が記載されている。

米国特許第4,231,951号明細書にも、脂環式エポキシド、ヒドロキシル官能性を有する有機材料、

及びトリアリールスルホニウム錯体塩光開始剤を含む光共重合性組成物が記載されている。

米国特許第4,173,476号明細書には、エポキシド、ヒドロキシル官能性を有する有機材料、及びトリアリールスルホニウム錯体塩光開始剤を含む光共重合性組成物が記載されている。

米国特許第4,218,531号明細書には、有機硫黄反応副生成物の匂いを最小にするか又は除くため芳香族スルホニウム錯体塩光開始剤を含む光共重合性組成物と一緒に、非芳香族炭素・炭素不飽和を有する或る有機材料を用いることが記載されている。その光共重合性組成物もエポキシド及びヒドロキシル含有有機材料を含んでいる。

R. R. アルム (Alum) 及び R. C. カールソン (Carlson) は、イリノイ州デ・プレでの第6回放射線硬化会議(1982)で、金属基体を120~150℃に加熱することによって、紫外線照射中ポリオール変性エポキシド被覆の粘着性喪失時間を減少させる考えを提出した。最速の硬化膜特性を与える或るポリオール変性エポキシド被覆配合物は、典型

的な紫外線処理剤を用いることにより非粘着状態へ非常にゆっくり光硬化することが認められている。粘着性喪失時間は、金属基体を加熱することにより硬化膜性能に悪影響を与えることなく著しく減少されている。

米国特許第4,593,051号明細書には、エポキシド及び重合体/ヒドロキシル含有有機材料を基にした光重合性組成物が記載されている。その配合物は光硬化反応を明らかに害することなく非常によく硬化することができると主張されている。

J. V. クリベロ (Crivello) その他はビニルエーテルの光硬化について記述している [Journal of radiation curing Jan. (1983) pp. 6-11]。それはビニルエーテル・エポキシド混合物の紫外線硬化についても記述している。いずれの場合でも、ビスビニルエーテルを添加すると、紫外線硬化速度の加速を生じ、特にビスビニルエーテルの割合が高いと加速する。

#### 〔本発明の要約〕

本発明は、接着工程で有用な光重合性接着剤組

成物を記述する。その重合体性接着剤被覆組成物は、エポキシド樹脂、光開始剤、及びニトリル置換基を含有する材料又は重合体材料及びビニルエーテル類からなる群から選択された光開始速度制御剤又は硬化遅延剤を含む。ビニルエーテル及びニトリル含有材料は、エポキシド光硬化反応を遅くし、被覆組成物を照射して光開始剤を活性化した後、それを粘着性にする。ビニルエーテルの如き硬化遅延剤は、配合物の接着可能時間(光を照射してから被覆が非粘着性になるまでの時間として定義されている)を制御するため光重合性エポキシド被覆中へ配合される。特に、ニトリル官能性又はビニルエーテルを含有する分子又は重合体は光重合性エポキシド被覆配合物へ添加され、その接着可能時間を殆ど瞬間から10分より長い時間へ変化させることができる。それら組成物は任意に反応性希釈剤、溶媒、顔料、及び他の被覆添加物を必要に応じて含んでもよい。グラビア印刷法の如き方法により印刷することができる接着剤は、化学線に曝すと数秒間で粘着性になるであら

う。接着剤の凝集及び接着強度は充分強く、キャリアー上の第二の基体を接着剤上に覆層し、次にそのキャリアーをそのすぐ後で除去することができる。得られた被覆は、更に加熱による後硬化を行わなくても行なっても硬化することができる。上記組成物は任意に反応性希釈剤、溶媒、顔料、及び他の被覆添加物を必要に応じ含んでいてもよい。

〔本発明の詳細な記述〕

本発明の材料は、エポキシ樹脂光硬化性接着剤組成物を表面に適用し、前記接着剤中の光開始剤を活性化するのに充分な輻射線で前記接着剤組成物を照射し、それによって前記接着剤を一層粘着性にし、次に前記活性化粘着性接着剤を、前記最初の表面に接着すべき第二の材料と接触させる工程からなる方法で使用方法が使用することができ、然も、前記接着剤はエポキシ樹脂、ルイス酸発生オニウム触媒、及びビニルエーテル又はニトリル官能性を有する分子からなる硬化遅延剤を含むものである。エポキシ樹脂硬化遅延剤は、その硬化遅延剤を

含まないエポキシ樹脂接着剤組成物の接着可能時間の少なくとも2倍になるのに充分な量で存在する。選択された特定の硬化遅延剤により、存在する遅延剤の量は、エポキシ樹脂の0.5～35重量%を占める。硬化遅延剤はエポキシ樹脂の1～25重量%を占めるのが好ましい。硬化遅延剤の分子量に対するニトリル基及びビニルエーテル基の割合が高くなる程、必要な遅延剤の重量割合は小さくなる。エポキシ樹脂接着剤の接着可能時間が、硬化遅延剤を含まない組成物よりも少なくとも5倍であるのが好ましく、少なくとも10倍であるのが一層好ましい。遅延剤を含まない特に速い硬化系(1～2秒)では、接着可能時間は、硬化遅延剤を含まない接着剤組成物の接着可能時間(接着剤組成物が非粘着性になるまでの時間として定義される)よりも20倍、30倍、50倍、或は100倍にも長くしなければならないことがあるであろう。

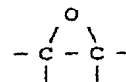
これらの組成物を用いた方法は数多くの異なるやり方で進行することができる。接着剤は連続的なやり方で一方の表面の上に適用し、そして第

二の表面又は粒状材料を光開始剤の活性化後接着剤と接触させるようにしてもよい。このように本発明の組成物を使用することにより、第二表面又は材料を光開始された接着剤と接触させなければならなくなるまで幾らかの時間を経過させることができる。接着剤は不連続的な模様(例えば、筋、点、像状分布等)で適用し、第二表面又は粒状物をそれへ付着させてもよい。第二表面は第一表面へ永久的に付着させることを目的としたものでもよく、或は接着剤の不連続的な模様が適用されている場合には、剥離又は引裂き可能な層をその接着剤へ付着させてもよい。最後の場合、接着剤を硬化した後、その引裂き可能な層を取り除き、接着剤が被覆又は硬化された領域中にだけフィルム(又は材料)が残るようにしてもよい。この種の転写法は、特にグラフィックスを形成する(着色領域を付着させることにより)又は他の特別な記号を形成する(金属層又は多層複合材料を付着させるなどして)のに有用であろう。

この方法及びこれらの組成物は、エポキシ樹脂

によって結合することができるどのような基体及び材料と共に用いることができ、それらには木材、木造ベニア、紙、重合体材料(フィルム、繊維又は粒子)、金属、金属酸化物(層又は粒状物)、及び無機酸化物(一般に層状物、繊維又は粒状物)、例えば、シリカ、ジルコニア、酸化亜鉛等、研磨材粒子、ゴム、及び複合材料が含まれる。木材パネル、合板、サンドペーパー、回路板、一般に積層体の加え特定の製品を本発明の方法により製造することができる。

ここで用いることができるエポキシドは、次の式を有する二つ以上のエポキシド基を含む：



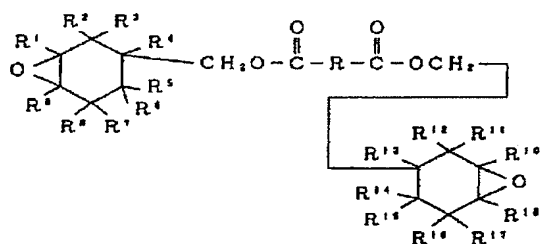
エポキシド基は末端エポキシド基又は内部エポキシド基になっていてもよい。エポキシドは主に脂環式、ビスフェノール A 及び水素化ビスフェノール A からのグリシジルエポキシドである。それには、脂肪族エポキシド、エポキシド クレ

ゾール ノボラック樹脂、エポキシド フェノール  
ノボラック樹脂、多核フェノール・グリシジル  
エーテル誘導樹脂、芳香族及び複素環グリシジル  
アミン樹脂、ヒダントイン エポキシド樹脂等、  
及びそれらの混合物も含まれる。これらのエポキ  
シドは当分野でよく知られており、多くは市販さ  
れている。

本発明の目的に適した脂環式エポキシド樹脂は、  
1分子当たり平均二つ以上のエポキシド基を有す  
るものである。適当な脂環式エポキシドの例は次  
の通りである：

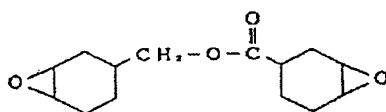
式Ⅰ

式：



式Ⅱ

式：



(式中、炭素原子の有効な全ての置換位置は、同  
じか又は異なる基で置換されていてもよく、式Ⅰ  
のR¹～R¹⁷について定義した通りである)  
を有する3,4-エポキシドシクロヘキシルメチル-3,  
4-エポキシドシクロヘキサン カルボキシレート。  
特に望ましい化合物はR¹～R¹⁷が水素であるも  
のである。

式Ⅱの範囲に入る特定の化合物の中には次のも  
のがある：

3,4-エポキシドシクロヘキシル-メチル-3,4-エ  
ポキシドシクロヘキサン カルボキシレート；3,4  
-エポキシド-1-メチルシクロヘキシルメチル-3,4  
-エポキシド-1-メチルシクロヘキサン カルボキ

(式中、R¹～R¹⁷は同じか又は異なり、水素、  
一般に1～9(両数字を含む)個の炭素原子を有し、  
好ましくは1～3(両数字を含む)個の炭素原子を  
有するアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-  
プロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキ  
シル、n-オクチル、n-ノニル等であり、Rは一般  
に1～20(両数字を含む)個の炭素原子を有し、好  
ましくは4～6(両数字を含む)個の炭素原子を有  
する一価の結合基又は二価の炭化水素基、例えば、  
トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、  
ヘキサメチレン、2-エチルヘキサメチレン、オク  
タメチレン、ノナメチレン、ヘキサデカメチレン  
等の如きアルキレン基、1,4-シクロヘキサン、1,  
3-シクロヘキサン、1,2-シクロヘキサン等の如き  
脂環式基である)

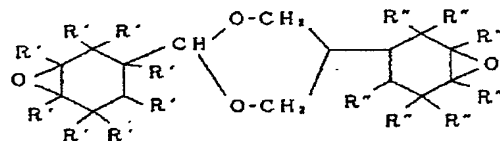
を有するジカルボン酸の脂環式エステルジエポ  
キシド。

式Ⅰの範囲に入る特に望ましいエポキシドは、  
R¹～R¹⁷が水素であり、Rが4～6個の炭素原  
子を有するアルキレンであるエポキシドである。

シレート；6-メチル-3,4-エポキシドシクロヘキ  
シル-メチル-6-メチル-3,4-エポキシドシクロヘ  
キサン カルボキシレート；3,4-エポキシド-3-メ  
チルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシド-3-メ  
チルシクロヘキサン カルボキシレート；3,4-エ  
ポキシド-5-メチルシクロヘキシル-メチル-3,4-  
エポキシド-5-メチルシクロヘキサン カルボキシ  
レート。他の適当な化合物は、例えば米国特許第  
2,890,194号明細書に記載されている。

式Ⅲ

式：



(式中、R'及びR''は、同じか又は異なり、水素、  
ハロゲン、珪素、塩素、臭素、イッ素、又はフッ素  
の如き一価の置換基、又は一価の炭化水素基、又  
は米国特許第3,318,822号明細書に更に規定され

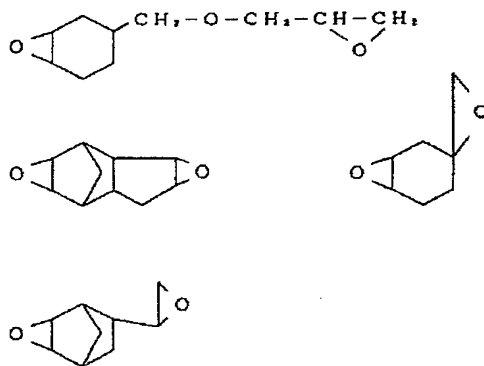
特開平 3-172378 (6)

ているような基である)

を有するジエポキシド。

特に望ましい化合物は全ての R' が水素であるものである。

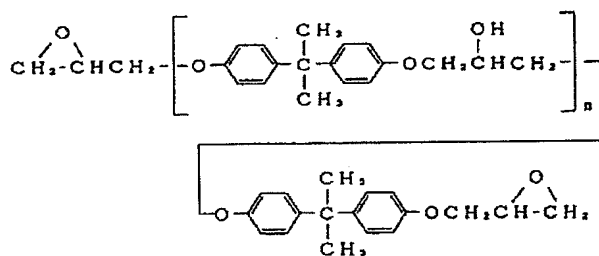
他の適当な脂環式エポキシドは次の通りである：



等。

好ましい脂環式エポキシドは次の通りである：

3,4-エポキシドシクロヘキシルメチル-3,4-エポ



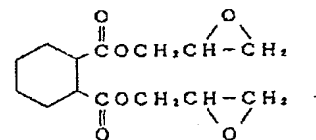
好ましい DGEBA は n が 1 よりも小さく、0 に非常に近いがそれよりは大きいものである。

グリシジルエポキシドの他の望ましい型のものは、DGEBA と同様であるが、芳香族環が水素化されているものである。この種類の場合も好ましいエポキシドは n が 0 に近いものである。それらはシェル・エポネックス (Shell Eponeux) D R H 1510 エポキシド樹脂の如く市販されている。

クレゾール・ノボラック エポキシド樹脂は多官能性固体重合体であり、イオン性加水分解性塩素不純物が少なく、化学的耐久性が大きく、熱的

キシドシクロヘキサン カルボキシレート (E R L 4221)；ビス(3,4-エポキシドシクロヘキシルメチル)エジペート；2-(3,4-エポキシドシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシド)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン；又はそれらの混合物。

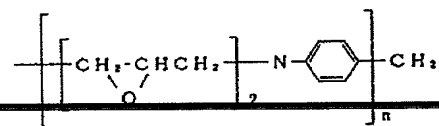
フタル酸、部分的に水素化したフタル酸又は完全に水素化した酸のグリシジル エステルの如き 6 員環構造を持つエポキシドを用いてもよく、ヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステルが好ましい。代表的なフタル酸のグリシジルエステルは次のものである：



ビスフェノール A 及びエピクロロヒドリンから誘導されたグリシジル型エポキシド (D G E B A) は次の式を有する。

性能が高いことを特徴とする。

ここに含めることができる芳香族及び複素環グリシジルアミン樹脂の中には次のものがある：次の式を有するテトラグリシジルメチレンジアニリン誘導樹脂：



トリグリシジル-p-アミノフェノール誘導樹脂、トリアジン系樹脂、及びヒダントインエポキシド樹脂も有用である。

光開始剤が用いられる場合、光共重合反応を阻害しないように僅かな量の塩基性有機窒素含有エポキシド化合物を用いてもよいことは勿論当業者によって理解されている。

本発明の光共重合可能な混合組成物中のエポキシドの濃度は、硬化組成物に望まれる性質により被覆組成物の全重量の約 10～約 99 重量％、好まし

くは40~97重量%、最も好ましくは60~95重量%の範囲にすることができる。

本発明の被覆組成物に用いるのに適した光開始剤は、例えば、米国特許第4,231,951号、第4,256,828号、第4,138,255号、及び第4,058,401号明細書に記載されているようなよく知られた光開始剤のいずれでもよい。好ましい光開始剤には、米国特許第4,231,951号明細書に記載されているようなトリアリールスルホニウム錯体塩、米国特許第4,256,828号明細書に記載されているようなハロゲン含有錯体イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書に記載されているような第Ⅴa族元素の芳香族オニウム塩が含まれる。光開始剤はエポキシドとビニルエーテルとの合計100重量部当たり約0.1~10重量部の如き慣用的量で用いられる。

本発明で用いられるビニルエーテルは、一、二、及び多官能性光重合性ビニルエーテルのいずれでもよい。好ましいビニルエーテルは、ジエチレングリコールジビニルエーテル又はトリエチレン

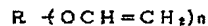
る]。

ニトリル含有重合体はアクリロニトリルの単独重合又は他のエチレン系不飽和分子(例えば、1,4-ブタジエン又はスチレン)との共重合により得ることができる。エポキシド樹脂中へ分散し易いためには、1000~5000の分子量を有する液体重合体が好ましい。最も望ましいニトリル含有液体重合体は、エポキシ部分と反応性の末端基を有し、アクリロニトリルと他の材料(例えば、1,4-ブタジエン)とを共重合することにより合成されるものである。これら反応性液体重合体のあるものは市販されており、例えばカルボニル末端ブタジエンニトリル重合体であるハイカー(Hycar)(登録商標名)CTBN(B.F.グッドリッチ社)である。CTBNゴムもエポキシド樹脂の重合が照射後開始した時粘着性増加剤として働く。ニトリル含有量により、反応性液体重合体は組成物中のエポキシドの1~50重量%、好ましくは4~25%、一層好ましくは8~15重量%の量で用いることができる。

組成物は透明でも着色していてもよい。勿論顔

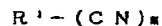
料は光吸収性に影響を与え、従ってエポキシドの光硬化性に影響を与えるであろうことはその技術に通じている人であれば誰にでも明らかである。光重合機構と両立できる顔料についての文献として、UV活性化エポキシド硬化剤(UV Activated Epoxide Curative)FX-512、5月号(1958)、3M商業薬品部門(Commercial Chemicals Division)を参照されたい。

被覆組成物を調製する際、インク、ペイント及び被覆組成物を製造する際に用いられている慣用的方法により成分を混合する。これらの方法は当業者に非常によく知られているので、それらについて更にここで論ずる必要はないであろう。しかし、光開始剤を被覆組成物中へ配合した場合、硬化性被覆配合物を光重合を防ぐか又は最小にするため黄色い光源の如き「安全光」の下で混合又は混和することが必要である。被覆組成物は任意成分として有機溶媒を含んでいてもよい。被覆工業で用いられている慣用的溶媒のいずれでも、被覆組成物の全重量の好ましくは30重量%より低い濃



(式中、Rはn置換基を有する有機架橋基であり、nは少なくとも1の整数(好ましくは2、3、又は4であり、最も好ましくは2)であり、Rは好ましくはフェニル、20個までの炭素原子を有するアルキレン又はアルキレン置換フェニルである)。

ニトリル含有遅延剤物質は次の式によって表すことができるであろう：



(式中、Rは有機架橋基(重合体主鎖を含む)であり、mCN置換基(mは少なくとも1である)を有す

料は光吸収性に影響を与え、従ってエポキシドの光硬化性に影響を与えるであろうことはその技術に通じている人であれば誰にでも明らかである。光重合機構と両立できる顔料についての文献として、UV活性化エポキシド硬化剤(UV Activated Epoxide Curative)FX-512、5月号(1958)、3M商業薬品部門(Commercial Chemicals Division)を参照されたい。

被覆組成物を調製する際、インク、ペイント及び被覆組成物を製造する際に用いられている慣用的方法により成分を混合する。これらの方法は当業者に非常によく知られているので、それらについて更にここで論ずる必要はないであろう。しかし、光開始剤を被覆組成物中へ配合した場合、硬化性被覆配合物を光重合を防ぐか又は最小にするため黄色い光源の如き「安全光」の下で混合又は混和することが必要である。被覆組成物は任意成分として有機溶媒を含んでいてもよい。被覆工業で用いられている慣用的溶媒のいずれでも、被覆組成物の全重量の好ましくは30重量%より低い濃



度で用いることができる。適当な溶媒はメチルエチルケトン、塩化メチレン、及び二つ以上のエポキシド基を有するエポキシド及び光開始剤と、認められる程反応しない溶媒である。一層多量の溶媒を恐らく用いることができるであろうが、使用量が多くなると、本質的に100%固体の被覆系になると考えられる輻射線硬化性被覆の利点を失わせることになるであろう。溶媒は一般に基体に被覆組成物を適用する間流動性を改良するように、指示された少量で添加される。

被覆組成物の硬化又は光重合は、紫外線及び可視スペクトル範囲に入る波長の化学線を出す輻射線源に組成物を露出させることにより行われる。適当な輻射線源には、水銀、キセノン、炭素アーク、及びタングステンフィラメントランプ、太陽光等が含まれる。露出は、用いられた特定の重合性材料及び光開始剤の量により、また輻射線源及びそれからの距離、及び硬化すべき被覆の厚さにより約1秒未満から10分以上になるであろう。組成物は電子ビームを照射して重合することでも

きる。一般的に言って、必要な配合量は1 Mrad未満から100 Mrad以上である。一般的に言って接着可能時間は相対湿度、ルイス塩基の量と共に増大し、照射量の増大と共に減少する。

被覆組成物の硬化又は光重合は誘発反応である輻射線源に露出することにより一度び光開始剤の陽イオン性触媒への崩壊が始まると、硬化或は光重合反応は進行し、輻射線源を取り除いた後でも継続する。輻射線源に露出している間又は露出後、熱エネルギー、即ち熱的後硬化を用いると、硬化反応を促進し、温度の種やかな上昇でも硬化速度を著しく促進するであろう。

#### 実施例 1

この実施例は、硬化遅延剤のエポキシド光反応に対する効果を有利に利用することができることを例示する。光重合可能な組成物を着色された印刷可能な光重合性接着剤上の透明体になるように配合でき、その接着剤は正確な高解像模様に応用することができ、高速積層のための制御された一時的粘着性を示す。次の組成を有する光重合性接

着剤が調製された。

材料	重量
シェル・エポネックスDRH 1510	100g
B.F.グッドリッチ、ハイカー CTBN 1300×13	10
トリアリールスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート	3
キャボシル(Cabosil) M-5	5
メチルエチルケトン	29
デガッサ・スペシャル・ブラック (Degussa Special Black) 250	5

この接着剤は次の条件でRPC UVプロセッサを用いて外囲温度で照射した：直線1in当たり300Wのランプ2個、及び線速度210 ft/分。

照射後2秒未満の時間で金属箔を剥離裏打から接着剤へ成功裡に転写できることが示された。処理条件、又は配合物中に配合した光開始剤、反応性ゴム、カーボンブラックの量により、接着可能時間は1秒から約6分に制御することができる。70℃で24時間、後硬化した接着剤の種々の化学薬

品に対する抵抗性を評価した。結果を次の表に要約する。最終的結合の一体性は、基体から箔を剥がそうとするとそれらの一方又は両方が完全に破壊される結果になるようなものであった。

#### 化学的耐久性試験

媒体	条件	観察
ベルクロロエチレン	85℃、2時間	影響なし
変性アルコール	"	"
0.5%重曹水溶液	"	"
(BioAd)(水性)	"	"
トルエン	"	"

#### 実施例 2

前の実施例でルイス塩基、ハイカーCTBN 1300×13は、エポキシドの光重合速度に影響を与え、一時的に粘着性の接着剤が得られた。ビニルエーテルのエポキシド硬化速度に対する影響から調節可能な一時的粘着性接着剤を得ることもできる。次の如き光重合性エポキシド組成物を試験した：

材料	組成
----	----

特開平 3-172378 (9)

シェル・エポネックス D R H 1510 72.7-47.7%  
 ユニオン・カーバイド E R L 4221 0 -25 %  
 ジエチレングリコール ジビニル

エーテル 24 %

3 M F X -512 3.3%

全ての組成物を実験室規模のグラビア印刷機で粘度被覆紙の上に適用し五つの異なった被覆厚さを与えた。それら試料を200ft/分の搬送速度で200W/inに設定した両側のランプを用いてR P C紫外線プロセッサで照射した。測定中の相対湿度は21℃の湿度で61%であった。金属転写時間は、印刷した接着剤の上に金属化フィルムを乗せてそのフィルムを木綿アプリケーションの木製先端でこすり、金属被覆の転写ができなくなる時間を記録することにより決定した。

添付のグラフの結果は、エポキシ樹脂配合物中のE R Lの%が23%を超えると、接着剤照射で金属転写が起きないことを明確に示している。エポネックス D R H 1510よりも速く光重合するE R L 4221を減少させると、接着可能時間が長くなる。

実際、全配合物の5重量%のE R L 4221濃度では、ルイス塩基置換ビニルエーテルにより接着可能時間は約40分まで長くなる。

組成物は、低粘度性液体から必要に応じ数秒から10分以上の接着可能時間で最終的に強い凝集フィルムへ硬化することができる一時的接着剤が必要になる種々の用途に適している。実施例1及び2に例示したような光重合性エポキシ組成物の一時的接着剤としての性質は、金属化フィルム転写の外に多くの用途に利用することができる。2枚の金属板又は種々の電気部品と、非接着物が使用化学線に対し不透明なプリント回路板との間に用いられるような用途に対し特にそれは有用である。

代 理 人 浅 村 皓